



TITLE:

カーボンナノチューブ: 合成とナノ
エンジニアリング(第48回物性若手
夏の学校(2003年度), 講義ノート)

AUTHOR(S):

中山, 喜萬

CITATION:

中山, 喜萬. カーボンナノチューブ: 合成とナノエンジニアリング(第
48回物性若手夏の学校(2003年度), 講義ノート). 物性研究 2004, 81(5):
632-648

ISSUE DATE:

2004-02-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/97756>

RIGHT:

カーボンナノチューブ ー合成とナノエンジニアリングー

大阪府立大学大学院工学研究科

中山喜萬

1. はじめに

カーボンナノチューブは日本人の手によって発見されたユニークな素材であり、情報技術、環境、エネルギー、ライフサイエンス、医療など 21 世紀を支える広範な分野の横断的な基幹素材として注目されている。本講義では、“どのように合成されるのであろうか” また “どのように使われるのであろうか” という観点から我々の研究を中心に眺めてみたい。

1. カーボンナノチューブの基礎

2. 1 ナノチューブの構造

図1の六角格子のシートを丸めてチューブを作ってみよう。0 点に A 点が重なるように半径を一樣にして丸めると、線分 OA を最短の円周とする筒がたった一つだけできあがる。つまり、格子ベクトル OA を表現する言葉をもてばそのナノチューブを定義することができる。それをカイラルベクトルとよび、基本格子ベクトル **a**、**b** の線形結合

$$\mathbf{C} = n\mathbf{a} + m\mathbf{b} \equiv (n, m) \quad (1)$$

で表される。いろいろな (n, m) をもつナノチューブのうち、チューブ軸に対して鏡映の対称性をもつ場合が 2 種類ある。一つは $m = n$ の螺旋角 30 度の場合である。軸に垂直な円筒の切り口の形状からアームチェア (armchair) ナノチューブと呼ぶ。もう一つは $m = 0$ の螺旋角 0 度の場合で、ジグザク (zigzag) ナノチューブと呼ぶ。それ以外、つまり螺旋角が $0 < \theta < 30$ の場合はカイラルナノチューブと呼ぶ。図2に 3 種類のナノチューブを示す。

多層ナノチューブは、こういった単層ナノチューブが入筈状になっているが、内外の接するナノチューブのカイラリティには相関がない。

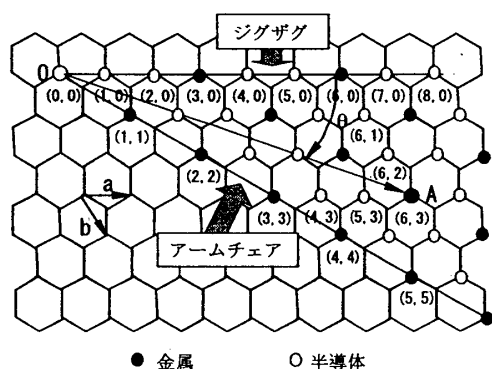


図1 ナノチューブの作り方と金属および半導体ナノチューブの分布。

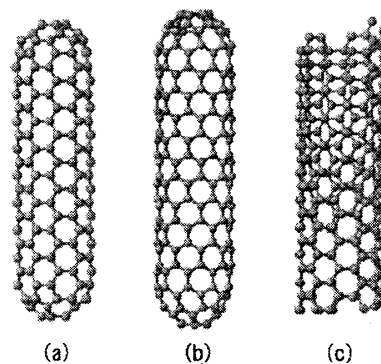


図2 三つの構造のカーボンナノチューブ。(a)アームチェアナノチューブ、(b)ジグザグナノチューブ、(c)カイラルナノチューブ。

2. 2 ナノチューブの機械的性質

炭素の二重結合から形成される六角格子のシームレス構造をもつナノチューブは優れた機械的特性を示す¹⁾。つまり、ヤング率はグラファイト面内の値 1.06TPa と同程度の TPa オーダ、引っ張り強度はその 1/10 程度が見込まれる。

このヤング率は、一般的な材料の値、例えばステンレス等の鋼材の約 0.2TPa、軽良材のチタン合金の 0.1TPa と比べてみても非常に大きい。また、質量は鋼の約 1/5 である。したがって、同じ重さで比較すると、鋼の 25 倍以上の強さを持つことになる。

しかし、単層ナノチューブの場合、軸に対して垂直方向の力が働くと柔らかく容易に変形する。変形しても壊れることはない。力を取り除けば元に復元する。多層ナノチューブの場合は、肉厚効果が現れ曲げに対して弾力性が大きくなる。これは、等方性弾性体の筒状物質のバネ定数を与える次式から推察できる。

$$k = \frac{3YI}{L^3}, \quad I = \frac{\pi(r_o^4 - r_i^4)}{4} \quad (2)$$

ここで、 L は筒状物質の長さ、 Y はヤング率、 I は断面二次モーメントで断面形状に依存する因子であり、 r_o 、 r_i は筒状物質の外半径と内半径である。肉厚が例えば外半径の 2/5 あれば、内半径の寄与は約 10% 程度になり無視できる。

この式が多層ナノチューブに適用できることは、走査型電子顕微鏡（SEM）によって観察しながらナノチューブを変形させて測定した結果から明らかにされている^{2,3)}。これについては後で述べる。

2. 3 ナノチューブの電子物性

ナノチューブの直径は、電子的には電子の波動としての量子性が顕著に現れる大きさであり特異な性質を示す。この電子物性に関与している主役の電子は π 電子である。グラフェンシートにおいては、逆格子空間のK点で π 電子の最高占有準位と最低空準位が交わっている。つまり、グラファイトが金属的な性質を示すゆえんである。ナノチューブは、このグラフェンシートの性質にチューブ軸に垂直方向の周期性（円で閉じていることによる）という条件が加わったため、ナノチューブの直径と螺旋性によって金属的な性質以外に半導体性質が現れることになる。図1に示すように、先の n 、 m を用いれば、 $n - m$ が3の倍数のときは金属で、そうでないときは半導体となる。したがって全構造の中で 1/3 が金属で 2/3 が半導体ということになる。半導体ナノチューブのバンドギャップの大きさは、チューブのカイラリティには依存せず、半径の逆数に比例し、1 eV から 0 eV まではほぼ連続的に存在する⁴⁾。

電気伝導という観点から、金属ナノチューブは、電子が散乱されることなく弾道的（ballistic）に伝導し、理想的な量子細線と見なすことができる。導電率はしたがって量子化される。この場合、二つのバンドがフェルミ準位と交差するために、伝導チャネル（量子コンダクタンス $G_0 = 2e^2/h = 7.75 \times 10^{-5}$ S をもつ）が2つ存在し、導電率は $2G_0$ であることが期待される。多層ナノチューブの場合、内包されているナノチューブで接するナノチューブの π 電子は互いに弱い相互作用をもつが、基本的にはそれぞれ個別の性質を維持している。

3. 合成プロセス

3. 1 アーク放電

最初にナノチューブが発見されたのは、グラファイトのアーク放電による堆積物の中からであった⁵⁾。多層ナノチューブではあるが、直線的で結晶性のよいナノチューブを得る方法は現在もこれ以外にない。図3(a)に装置の一例を示す。一般に、直流印加電圧は 20~40 V、電流は電極の太さに依存するが 40A~200A が使われる。雰囲気は He ガスや Ar ガスで 100Torr 以上である。このような条件下で陽極が蒸発し陰極の上に堆積する。図3(b)に消耗した陽極と陰極上の堆積物の一例を示す。ナノチューブは堆積物の中心部にある黒い部分に存在する。しかし、そこにはナノチューブだけでなく不純物粒子が含まれる。不純物の割合を減らしてなおかつナノチューブの収量をあげることは実用的な観点から重要である。これに対し、陰極の放熱効果を高くする、またさらに図3のようにアークを取り囲むように水冷コイルを設けるなど、アークの冷却が有効である⁶⁾。図4に圧力 200Torr で陰極を水冷した場合としてい

ない場合の堆積物のSEM写真を示す。冷却により不純物粒子の割合が減少していることが明らかである。アークの発光を調べると図5(a)に示すようにスペクトル中に炭素イオンからの発光と炭素の2量体からのスワンバンドの発光が見られる。高温状態では2原子分子が安定に存在し得ないから、この両者の比はアーク中のガス温度の良い指標になる。これらの比率が水冷コイルの効果によって変化する。図5(b)に示すように合成されたナノチューブの太さと純度はこの比率に依存する。つまり、冷却はアーク中のガス温度を高め、炭素2量体に比べ単量体の比率を高める。ひいては不純物の少ない細いナノチューブが優先的に合成される。

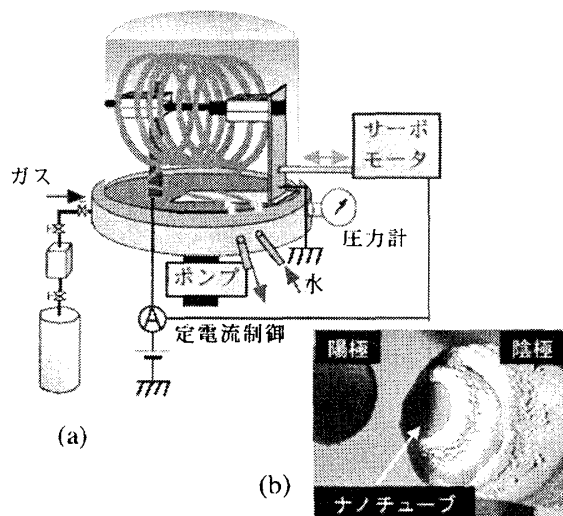


図3 カーボンナノチューブ合成用のアーク放電装置の概略図(a)と放電後の陽極と陰極の状態(b)。

アーク領域に磁場を印加することによってもアーク中のガス温度を高めることができる。300mT 程度の磁場印加により純度の高い多層ナノチューブが合成されている⁷⁾。

陽極のグラファイト棒に金属触媒を混ぜ込んで、アーク放電を行うことにより単層ナノチューブが合成できる。収量の多い触媒としてCo、Fe/Ni、Co/Ni、Y/C₂、Ni/Yなどが知られている。ただし、合成されるものは多くの炭素微粒子や触媒金属を含むためナノチューブの単離が難しく現在あまり使われていない。

アーク放電法以外にレーザー蒸発法、熱化学気相成長(CVD)法、プラズマCVD法などが使われているが、これらの方法では多層および単層ナノチューブいずれの合成にも触媒を必要とする。したがって、アーク放電法も含めて単層ナノチューブの成長には触媒が要ることになる。

3. 2 レーザ蒸発法

レーザー蒸発法は単層ナノチューブを安定して合成できる方法として知られている⁸⁾。図6(a)に装置構成を示す。石英管内に触媒金属(1.2 wt%以下)と炭素の混合物のターゲットを配置しその雰囲気温度を1200℃とする。Arガ

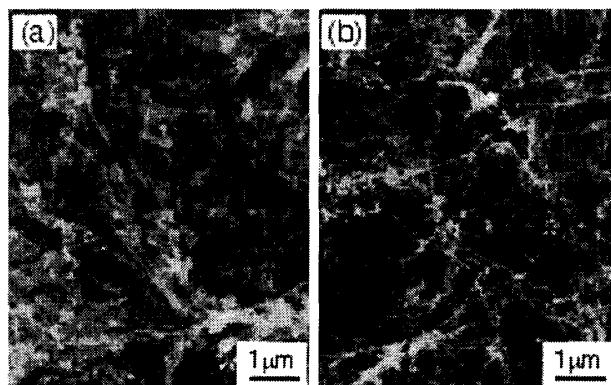


図4 陰極上に堆積した合成物のSEM写真。陰極を水冷した場合(b)はしていない場合(a)に比べ、ナノチューブの密度が多く不純物も少ない。

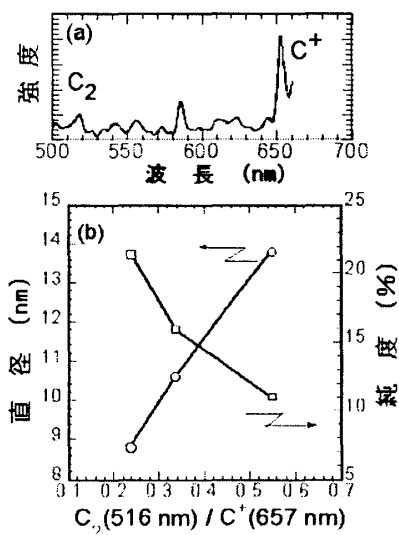


図5 ナノチューブの合成に使われるアーク放電の発光分光スペクトル(a)と合成されたナノチューブの平均直径と純度(合成物中のナノチューブの割合)の発光強度比 $[C_2(516\text{nm})/C^+(657\text{nm})]$ 依存性(b)。

ス流により 500Torr に保ち、YAG レーザの第2 高調波光(532 nm)をターゲットに照射する。蒸発し気相中で反応生成した物を下流の低温領域で集める。効果的な触媒金属として Co/Ni と Co/Pt があげられている。蒸発した炭素の約 50%がナノチューブになる高効率な方法である。レーザ照射によって生成された炭素および金属蒸気がクラスター化するまで時間がかかる。金属蒸気のクラスター化は炭素より遅いプロセスであるが、それが終わる頃つまり 2ms 程度経てからナノチューブの成長が始まる。つまり、この場合も後で述べる通常のCVD法と同じく原子状ではなくクラスター状の触媒金属がナノチューブ成長に重要であることを示唆している⁹⁾。

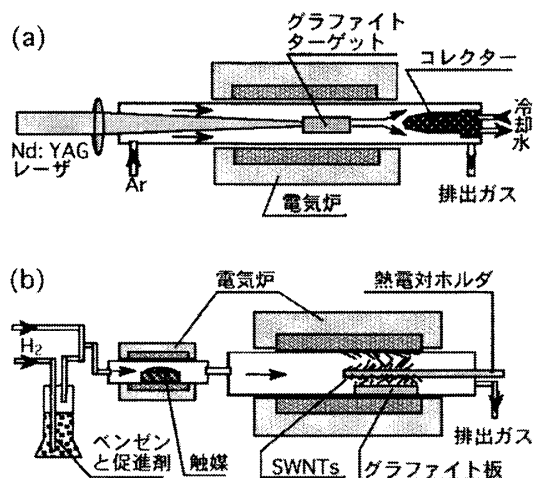


図6 レーザ蒸発法(a)と化学気相成長法(b)による単層カーボンナノチューブ合成装置の概略。

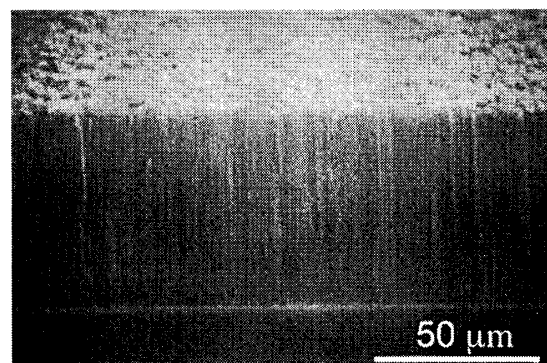


図7 CVDで合成した多層カーボンナノチューブ。原料にHe希釈のC₂H₂、触媒にFeを用いて大気圧700℃で合成。根本から成長し垂直配向している。

3. 3 化学気相成長 (CVD) 法

ナノチューブの大量合成や電子回路形成のためのピンポイント合成に優れている。CVD法では基本的には触媒金属と炭素源の炭化水素を共存させ、650℃～1300℃のプロセス温度で合成する。触媒の種類や与え方によって多様なカーボンナノ構造物が合成できる。単層および多層ナノチューブ、ブラシ状ナノチューブ、ナノコイル、配線ナノチューブなどなど。最近の研究成果を概観しながらその可能性をみる。

大量合成にはCVD法が優れている。この方法は実は古くからカーボンファイバーの作製に用いられてきた。その一例として、1976年のOberlinらのレポート¹⁰⁾がある。ここでは、原料にベンゼン、触媒に鉄を用いファイバーを合成している。ここにはまた、直径2nmの細いチューブの写真が掲載されている。まさにこれは今で言うナノチューブであるが、大きな話題になることはなかった。

CVD法では基本的には触媒金属と炭素源の炭化水素を共存させ、650℃～1300℃のプロセス温度でナノチューブを合成する。触媒の与え方は種々ある。図6(b)は浮遊法の例である¹¹⁾。原料はベンゼンで硫黄を促進剤とするためにチオフェンが混ざられている。フェロセンを触媒として電気炉内に原料とともに導入しナノチューブの合成を行う。条件の選択によって単層ナノチューブと多層ナノチューブを作りわけることができる。また、基板上にナノチューブを成長させる場合は、多くの場合FeやNiなどの数から数十nm厚の薄膜を基板上に蒸着やスパッタリングで形成し、H₂、He、Arなどのガス中で成長温度まで昇温し、そこにC₂H₂やC₂H₄などの炭素源を供給する。この場合原料ガスが導入される前に触媒は微粒子状になっている。Niを触媒にする場合にはその酸化を防ぐために昇温時にNH₃を還元剤として導入する例が多い¹²⁾。こういった方法では多くは多層ナノチューブが合成される。

基板上に予め、触媒微粒子を配置する場合もある。例えば、アルミナとシリカ微粒子に触媒のFeとMoを支持したもので、CH₄を原料として900℃で直径0.5～5nmの単層ナノチューブが得られる¹³⁾。支持材のアルミナはプロセス中に触媒金属が凝集しないようスペーサとして働き、細いチューブの成長を可能にしている。チューブ先端には触媒粒子が見られず根本成長である。

CVD法は大量合成の他、配向成長¹²⁻¹⁴⁾(図7)、成長位置の選択が可能という大きな特徴をもつ。配向成長の場合、触媒金属が成長先端にある場合と根元にある場合がある。図7に示すような後者の場合、どのようにして根元の触媒に原料が供給されているのであろうか。先端近傍のナノチューブ側壁に吸着したガス分子の表面拡散¹⁵⁾も参考になるかもしれないが、詳細な機構はよくわかっていない。

成長位置の選択成長は、ナノチューブを用いて電子回路を構成するときに必要になる技術である。触媒の局所配置による成長位置の100nmスケール制御¹⁶⁾や電信柱に張り巡らせた電気配線のようにシリコン基板上に形成した柱の間を繋いだナノチューブ形成¹⁷⁾が行われた。しかし、これらは未だ方向制御したものではなかった。最近、触媒を配置した電極間に電圧を印加しながら成長する方法¹⁸⁾さらに一方向のみに開放した状態に触媒を配置する方法^{19, 20)}が検討されている。電圧を印加する方法は、強電場下でナノチューブは静電気力により電界方向に向く現象を利用したものである。これは次に述べるプラズマCVD法が配向したナノチューブ合成に適していることの原理である。

3. 4 プラズマCVD

プロセスの低温下という観点から期待されている。プラズマ粒子により原料分子を分解でき、触媒を活性にする効果も考えられる。また、ナノチューブを互いに距離を隔てて垂直配向した状態で合成でき、平面型ディスプレイ用の冷陰極電子源に適用できると期待されている。

プロセスの低温下という観点から期待されているのがプラズマCVD法である。プラズマ粒子により原料分子を分解でき、また触媒を活性にする効果も考えられプロセス温度を600℃程度にまで低減することが可能である。さらに、外部から印加した電界やプラズマがもつシースポテンシャルによる電界により成長方向を規定できることが特徴である。つまり、配向したナノチューブを容易に得ることができる。ただし、この方法では多層ナノチューブの成長しか報告されていないことを付け加えておく必要がある。

平面型ディスプレイ用の冷陰極電子源に適したナノチューブアレイにおいては、一本一本のナノチューブ先端に電界を集中させるために、ナノチューブが互いに距離を隔てて垂直配向していることが望まれる。一般の熱CVDでは垂直配向するためには適度に密集する必要があったが、プラズマCVDでは密度を配向と独立して制御できる。したがって、付着する触媒微粒子の分散度を制御しナノチューブの密度制御する方法や真球のプラスチックビーズを敷き詰めたものをマスクにして周期的に配列した触媒金属を形成する方法²¹⁾が報告されている。ただし、これらは竹のように節をもつチューブであり、直径が比較的太いという課題がある。

3. 5 多様なナノチューブの合成

ナノコイルの合成

触媒CVDプロセスにおいて、触媒としてITO/Feを用いることにより95%以上の発生率でナノコイルを合成できる^{21, 23)}。ただし、ITOはInとSnの酸化物で透明電極として知られているものである。図8はITO基板の上に15nm厚のFe薄膜を蒸着したものを触媒とし、C₂H₂を炭素源として700℃で成長させたものである。ナノコイルの成長は触媒を先端に抱えた先端成長である。透過電子顕微鏡(TEM)観察により、コイルは層間隔0.33nmのグラフェンシートからなる多結晶構造であること、またコイル先端の触媒金属はIn、SnおよびFeを含む。Feはチューブの成長に寄与し、In/Oはそれに螺旋性を与え、Sn/Oは成長を促進する働きがあると見られている。

ナノチャプレットの合成

ITOとFeの間にInを夾むと図9のようなビーズが付いたカーボンナノ構造物(ナノチャプレット)がブッシュ状に成長する²⁴⁾。このように、触媒の調合によってまだまだ多様なカーボンナノ構造物を合成できると思われる。

ナノチャプレットの成長機構として、ナノチューブが成長した後欠陥などを種にしてビーズが形成される¹⁰⁾というものと、種触媒が呼吸をするようにカーボン原子の排出量が変化しビーズを形成するというものとが考えられる。前者であれば、実際に見られるような一つの株からすべて同じ形状のビーズが形成されることはないし、先端部分の

ビーズの方が先に形成されるためサイズが大きいことになる。こういったことから後者が妥当と考えられる。

ナノチャプレットは、強度強化、高導電性、高熱伝導性のコンポジット材料として適する。ナノチューブの表面は滑らかで、コンポジット材料として不向きであると見られている。それに対し、ナノチャプレットは表面に凹凸を有しその欠点が克服できる。また、電池の電極材料などへの応用も期待されている。

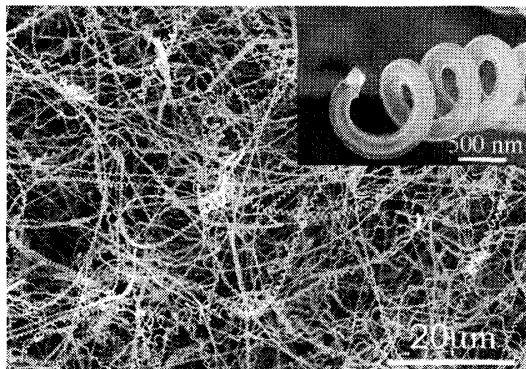


図8 In-Sn-O/Fe を触媒とし He 希釈の C_2H_2 を炭素源として CVD 法により合成したカーボンナノコイル。触媒を先端に持ちそこから成長する。

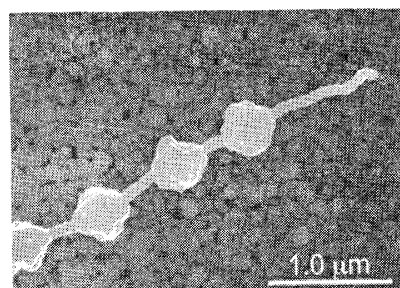


図9 In-Sn-O/In/Fe を触媒としてカーボンナノコイルを合成するときと同じ条件で合成したカーボンナノチャプレット。球状の他、サイコロ状、花びら状など各種得られる。

稠密ナノチューブの合成

最近、 C_{20} の直径に相当する 0.4 nm 径のナノチューブが合成されている。ゼオライト結晶の微小孔をテンプレートにして合成されたもの²⁵⁾やグラファイトの水素中アーク放電²⁶⁾、短時間アーク放電²⁷⁾、グラファイト針をプラズマに晒す²⁸⁾ことなどによって合成された多層ナノチューブの最内層として得られている。特に、後者の多層ナノチューブのキャップ部分は、図 10 に示すように 19.2 度で閉じておりユニークである。

4. ナノチューブのナノエンジニアリング

4. 1 ナノチューブを意のままに操る

ナノチューブを意のままに操ることがナノチューブ研究の第一歩である。ここでは、電気泳動現象と電子顕微鏡を用いたマニピュレーションについて紹介する。これらを用いて、プローブ顕微鏡で動作するナノチューブ探針やナノチューブピンセットが開発された。さらにナノチューブの機械的電気的特性の計測も行われた。

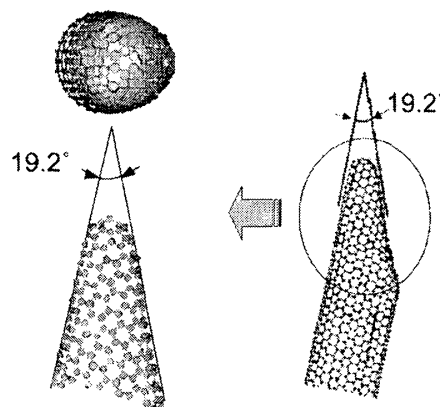


図 10 先端が一義的に定まったナノチューブ。

ナノチューブの電気泳動とナノチューブカートリッジの製作

直線性と結晶性が良いことからアーク放電法で合成した多層ナノチューブを用いて探針を製作した。長さの分かったナノチューブを 1 本ずつ確実に基材の探針先端に固定するためナノチューブカートリッジを準備した²⁹⁾。電気泳動³⁰⁾によるナノチューブの配向現象と純化作用を利用した。対向する電極間にイソプロピルアルコールなど有機溶媒中に分散したナノチューブ溶液を滴下し、交流電界を印加すると、ナノチューブは電極に向かって泳動する。低周

波では有機溶媒中のイオンも電界に追従して運動するため、直流電気泳動と同様の機構で泳動速度は粒子の形状にそれほど大きく依存しない。しかし、高周波ではイオンの追従がなくなり、粒子内に誘起される分極電荷が不均一電界を感じ泳動するようになる。アスペクト比の大きいナノチューブは双極子モーメントが大きく、したがって泳動速度が大きく、不純物を電極間に残し電極端に至る。これによりナノチューブに傷つけることなく精製分別が行え、また電界方向に配向したものが得られる。図 11 (a) は上記原理に基づいて、ナイフエッジ上にナノチューブを横一列に並べたカートリッジの製作法とカートリッジの SEM 写真である。

ナノファクトリーと探針の製作

先ほどのカートリッジからナノチューブを所定の突出長さで基材探針の所定の位置に取り付けるために、図 11 (b) に示すような独立に操作できる複数のステージを組み込んだ SEM 「ナノファクトリー」³¹⁾ を使用する。ナノチューブカートリッジとシリコン探針を別々のステージに取り付け、外部から二つのステージを動かしてナノチューブを操作する。具体的にはシリコン探針先端をナノチューブに接触させ、その部分に電子ビームを照射して炭素膜を蒸着し、固定した後カートリッジからナノチューブを引き抜く³²⁾。最後に、十分な炭素膜被覆によりナノチューブを基材に固定すれば確実である。付着力はどのくらいあるのか、それはケースバイケースであるが、少なくとも数百 nN の圧縮および引っ張り力では外れない。

図 11 (c) に製作したナノチューブ探針の SEM 写真を示す。ナノチューブ探針の外径は約 10 nm、長さは 270 nm である。シリコン探針先端の最適な位置にナノチューブが取り付けられている。

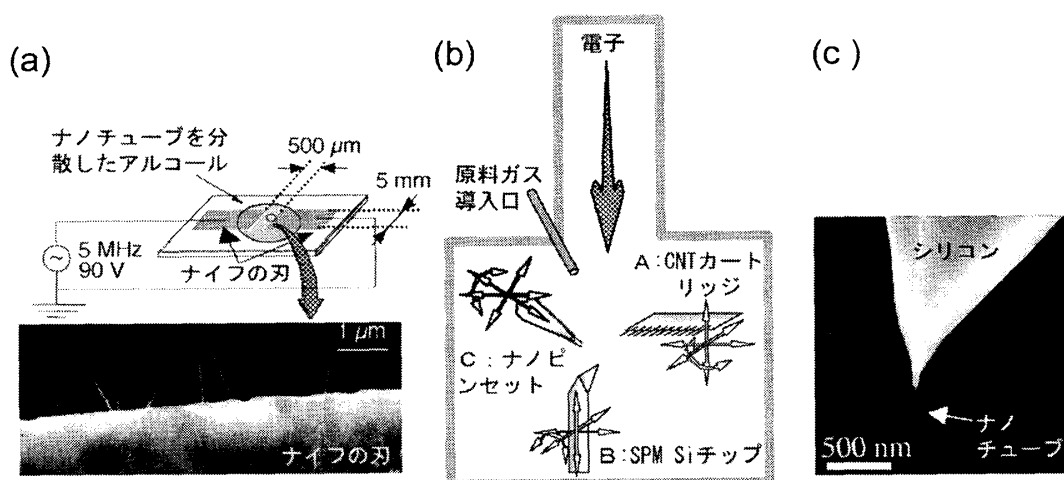


図 11 (a) 交流電気泳動によるナノチューブカートリッジ製作の模式図とカートリッジの電子顕微鏡写真。交流電気泳動では、カーボン粒子など不純物は電極間に残り、ナノチューブは不均一電場を感じ電界方向に配向するとともに電極（ナイフエッジ）に泳動し付着する。(b) ナノファクトリーの概略図。外部から独立に操作できる 3 つのステージと電子ビーム誘起薄膜堆積用の原料ガス供給装置を具備した電界放射型電子顕微鏡。(c) ナノチューブ探針の電子顕微鏡写真。

4. 2 ナノチューブの機械的特性

多層ナノチューブを硬いバネ定数のシリコンカンチレバーに取り付け、柔らかいバネ定数をもつ窒化シリコンカンチレバーを変形させて力学的な測定を行った^{2,3)}。図 12 は、ほぼ同一直径の 3 本の異なるナノチューブについて軸方向に作用する力とナノチューブを支持しているカンチレバーの変位量の関係である。ナノチューブに作用する力は変位量に比例して大きくなるが、ある大きさの力が作用するとナノチューブは折れ曲がり、力が突然減少する。このような軸方向加重による折れ曲がり現象をオイラーの座屈と言い、このときの力をオイラーの座屈加重という。座屈

加重 F_b とヤング率 Y の関係は次式であらわされる。

$$F_b = \lambda \frac{\pi^2 Y I}{L^2} \quad (3)$$

ここで、 λ はナノチューブ両端の固定状態で決定される境界条件である。ナノチューブ両端が自由回転できる場合には $\lambda=1$ 、片端が自由端、もう一方が固定端の場合には $\lambda=1/4$ となる。本実験の場合、片端は完全固定であるが柔らかいカンチレバーとの接点は、ナノチューブ先端とカンチレバーの摩擦の為に、自由端と自由回転端の間の境界条件をとると考えられる。したがって、ここでは $\lambda=1/2$ と仮定し、測定した F_b からヤング率を求められ、この3本については $0.5 \sim 2.2 \text{ TPa}$ の範囲の値が得られている。

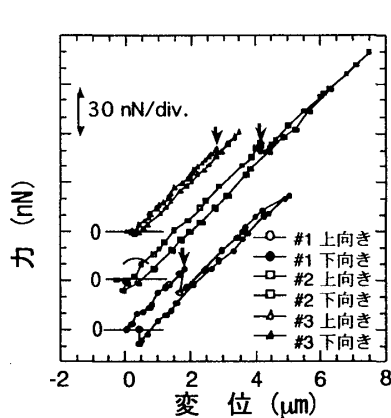


図 12 3本の異なるナノチューブに対するナノチューブ軸方向に作用する力とシリコンカンチレバーの変位量の関係。

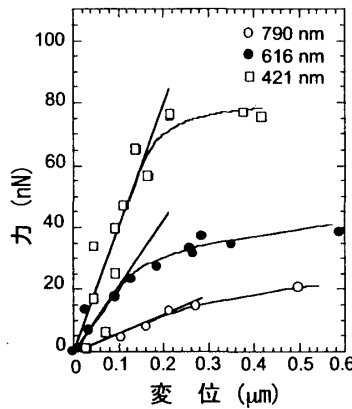


図 13 #2 について調べたナノチューブ軸の横方向から作用する力とナノチューブの曲がり量の関係。

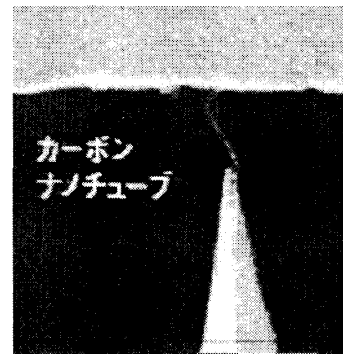


図 14 Si チップに取り付けたナノチューブを押し曲げている様子。

図 13 は横方向から作用する力とナノチューブの曲がり量の関係である。図 12 の#2 のナノチューブについて長さを変えて測定したものである。線形領域の傾きは片持ち梁のバネ定数 k に相当する。この結果を $k = 3YI/L^3$ に当てはめることにより 0.5 TPa のヤング率を得る。軸方向に作用する力（図 12）から求めたヤング率と良く一致し、等方的な物質に対する古典的な連続体の考え方が多層ナノチューブに矛盾無く適応できることが示された。

図 14 はシリコンチップに取り付けた直径約 10 nm の多層ナノチューブを押しつけて変形させた状態の SEM 写真である。このような変形を何度繰り返してもナノチューブは元に復元する。このように、ナノチューブは曲げに対して弾性的挙動を示し折れて壊れることのないまさに夢の機械素材であり構造素材である。

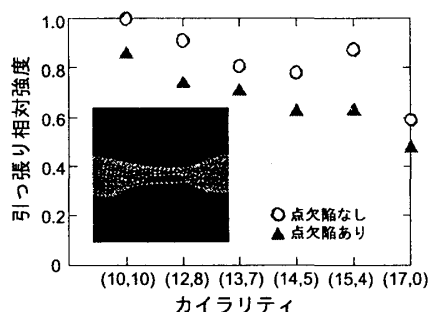


図 15 分子動力学計算による引張り強度のカイラリティ依存性。

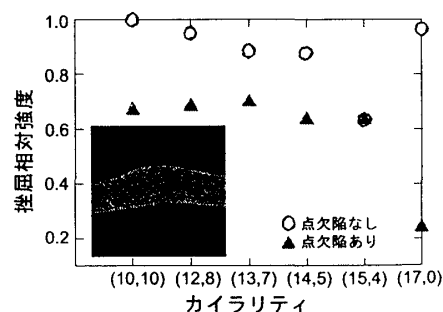


図 16 分子動力学計算による圧縮強度のカイラリティ依存性。

分子動力学計算によって機械強度のカイラリティ依存性について調べた結果を図 15、16 に示す³³⁾。アームチェア

構造は引っ張り強度および挫屈強度共に最も強い。これから徐々にカイラル角度を小さくすると何れも強度が小さくなる。ただし、挫屈に関してはジグザグ構造になるとまた回復する。6員環が一つ欠落した欠陥が存在すると事情が大きく変わる。すなわちジグザグ構造では挫屈強度が23%にまで低下する。

4.3 多層ナノチューブの加工

ナノファクトリー内で、図 17 に示すようにナノチューブカートリッジから突出している多層ナノチューブを白金蒸着したシリコンチップに電気的接触を取り、電圧を印加する。図 18(a)は代表的な電圧-電流特性である³⁴⁾。電圧を大きくするとトレース 1、2 に示すように急に電流値が大きくなる。10mV 以下の低電圧域で抵抗値を計測するとトレース 1 で 30k Ω であったものがトレース 4 では 15k Ω に減少している。この変化はナノチューブとシリコンチップとの接触抵抗が減少したことによる。つまり、接触部に付着していた不純物が通電熱によって良電導状態に変わった（この場合非晶質カーボンが結晶状態になったと考えられる）。また、トレース 1 と 4 の非線形領域は、 $aV + bV^2$ で表され、バリスティック電導に特徴的な空間電荷制限電導が円筒電極を介して起こっていると解釈できる。さて、トレース 4 の高電圧領域で飽和域に入り、電流が減少し始める（トレース 5）。このときの時間変化を図 18(b) に示す。電流 I は階段状に減少し、そのステップに対応してナノチューブは図 17 のように外層から一枚ずつはがされ細くなっていく。

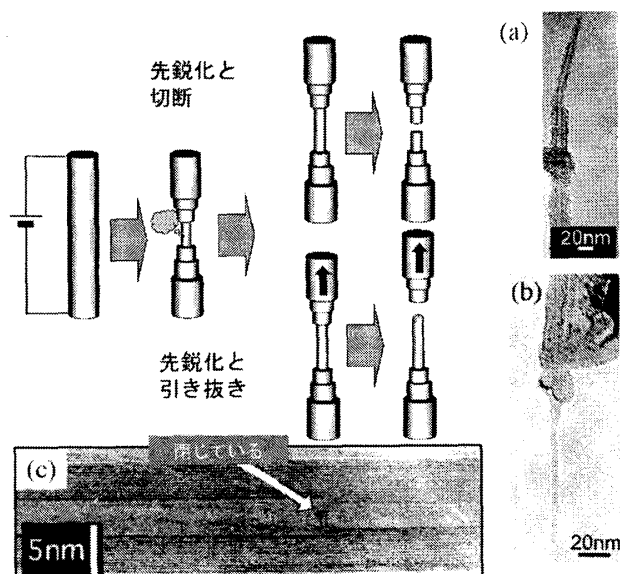


図 17 多層ナノチューブ先端の先鋭化プロセス。各層を剥がして内部の層を取り出す。(a)は開放端をもち、(b)は閉じた端をもち、(c)は典型的な多層ナノチューブの TEM 像。矢印は最内層のキャップを指し示している。

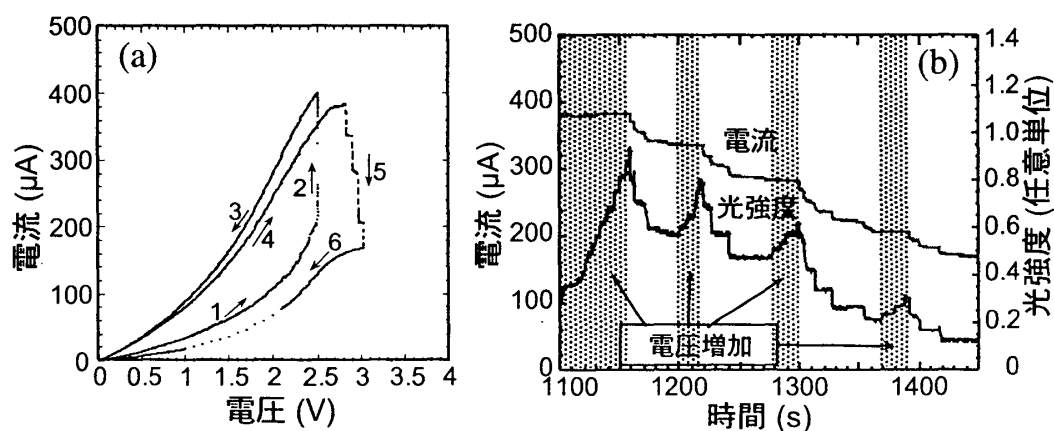


図 18 多層ナノチューブに繰り返し電圧印加したときの I-V 特性(a)と(a)の中のトレース 5 の時間依存性(b)。

図 18(b)にはナノチューブからの発光強度 I_{ph} の変化も記されている。この図でハッチングを施した部分は印加電圧を増加している部分であるが、電流は電圧に依存しないが発光強度は電圧の 1mV ステップの増加に反応して増加している。つまり、電圧の増加分はすべて加熱部に掛かり、格子振動振幅を増幅させるが、電子を加速しないことが分かる。このときの電導はもはやバリスティックではなく、各ステップの電流値は各ナノチューブの円周の大きさに比例している。

その後一旦電圧を下げたあと、図 18(a)には示していないが、再度電圧を上げナノチューブが切断するまで電流の変化を測定した。このようなプロセスでナノチューブが最も細くなる場所は電極間中央近傍である。この現象を旨く利用することにより、ナノチューブ先端の先鋭化や特定位置の側壁除去などの加工を行うことができる。それを示したのが図 17 の上段部分のプロセスである。最終的に最内層のナノチューブが現れ切断する。つまり、TEM像(a)に見られるように先端が先鋭化される³⁵⁾。

アーク放電で合成した多層ナノチューブは、内層も外層も全てのナノチューブの両端は閉じている。図 17 のTEM像(c)は内層が閉じていることを示している。したがって、図 17 の下段のプロセスのように、外層からナノチューブを剥がしあるところで引き抜くことにより先端の閉じた細いナノチューブを得ることができる。理想的には先端の閉じた単層ナノチューブを抽出することができる。図 17 のTEM像(b)はその一例である³⁶⁾。この場合、直径 3nm、長さは 80nm である²⁶⁾。先端の安定な高分解能AFM探針やナノピンセット用素材として優れている。

多層ナノチューブの中から内層を引き抜くときに要する力をナノチューブの重なり距離の関数として測定し、引き抜く力が常に一定であることを実験的に明らかにした³⁶⁾。図 19 はその実験系である。ナノチューブを硬いカンチレバー(バネ定数 2N/m)と柔らかいカンチレバー(バネ定数 0.08N/m)の間に取り付け、外から数層を剥がし硬いカンチレバーを右に動かす。柔らかいカンチレバーが力を受ければ撓む。その撓み量から力を計測する。図 20 はその結果である。SEM写真(a)、(b)は重なり距離が変化しても柔らかいカンチレバーの撓み量が変化していないことを示している。SEM写真(c)はナノチューブが完全に引き抜かれた後で、柔らかいカンチレバーは元の位置にもどっている。グラフは計測した力を二つのカンチレバーの初期の間隔からのずれに対してプロットしたものである。4nN の力が計測されこの値がナノチューブの重なり距離に依存しないことがわかる。これはファンデルワールス力に支配された世界であることを示している。それを第1次近似計算で見てみよう。

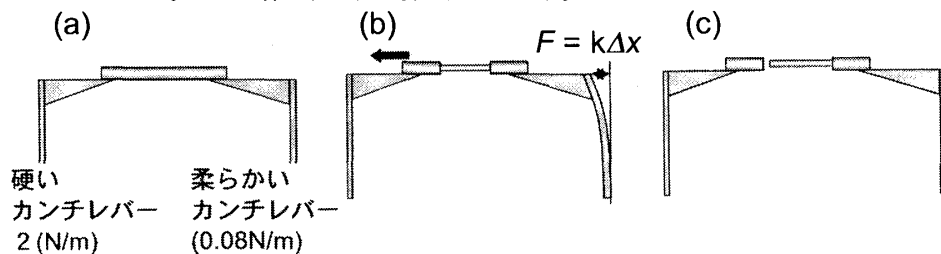


図 19 多層ナノチューブの内側の層を引っ張り出すときに必要な力を計測する実験系。

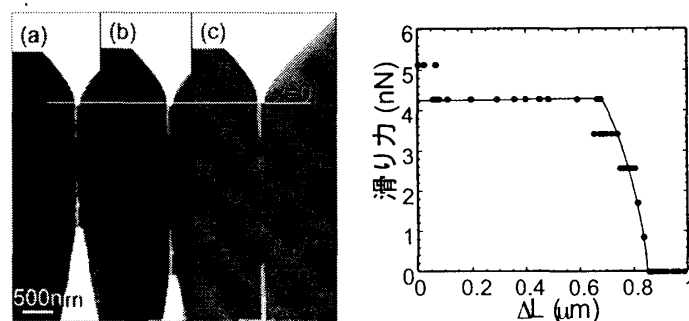


図 20 ~5nm 径の内層の引き抜き実験の SEM 像と引き抜き出している距離に対する力をプロットしたグラフ。

2平面が互いに接近して平行に存在するとき、ファンデルワールスエネルギーは

$$W = -As/12\pi d^2 \quad (4)$$

で与えられる。このとき A はハマカー定数、 S は接している面積、 d は2平面の間隔である。ナノチューブの場合 $S = 2\pi rL$ と書ける。 r は半径、 L は重なる距離である。さて、ナノチューブをスライドさせるときの力は(4)式を L で微分して求められる。

$$F = Ar/6d^2 \quad (5)$$

この式は L を含まない。つまり重なる距離に依存しないことになる。分子動力学計算によっても本実験を支持する結果が得られ、 4 nN が妥当な値であることが示された。この滑り現象は、ナノチューブの操作や組立で新しいコンセプトの素材や構造物を創るときに大いに有用である。

4. 4 ナノチューブでプローブ顕微鏡はどう変わったのか

原子間力顕微鏡、ケルビン力顕微鏡、磁気力顕微鏡、プローブ顕微鏡リソグラフィ、ナノインデンテーションなどで従来の特性が大きく改善された。また、タンパク質構造や水分子配列などの可視化によって新しい科学が開けた。ここでは、水分子の配列を計測した例について紹介しよう。

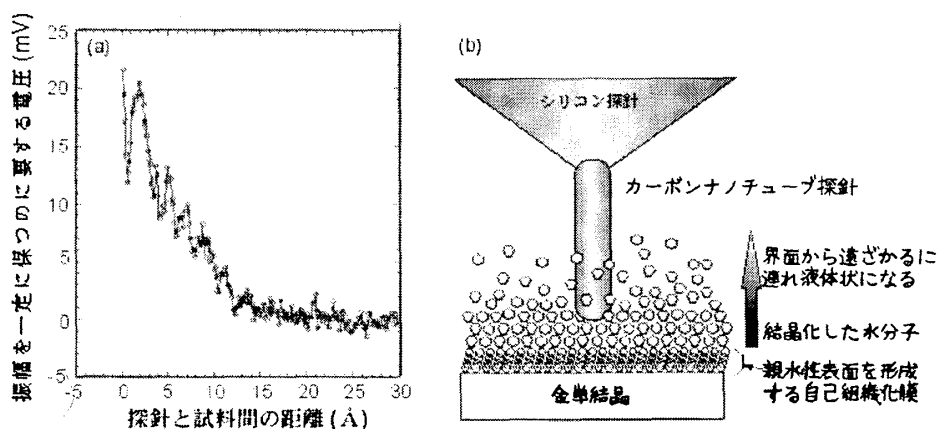


図 20 探針－試料間の距離に対して探針の振幅を一定に保つために印加した電圧のプロット(a)。水分子が親水性表面近傍で結晶化している様子とそれをナノチューブで検出している模式図(b)。

カーボンナノチューブ探針の高いアスペクト比は、親水性の表面に形成される水分子層構造の観察を可能にした³⁷⁾。通常のシリコン探針の場合は大きな開き角のため流体力学的なダンピングが大きく、十分な信号対雑音 (SN) 比がとれなかったため計測できなかったのである。この測定では、磁気励振によるAFMが用いられた。カンチレバー先端部分の背中 (探針と反対側) に取り付けられた磁気微粒子を電磁誘導による交流磁場で揺さぶりカンチレバーを共振振動させる。探針が水分子から力を受けたときの振動の振幅変化や励振波形からの位相のずれ (共振周波数変化) は、励振用コイルに逆に誘起される電気信号から検出される。振幅を一定に保てば、そのために加える電圧からエネルギー損失も計測できる。これらの測定値から、共振のQ値を (有効質量×共振周波数/エネルギー損失) として評価でき、これから作用している力を次式によって求められる。

$$F_d = k \Delta y \frac{Q_0 - Q}{2Q_0 Q} \quad (6)$$

ここで、 k はカンチレバーのバネ定数、 Δy はカンチレバーの振動振幅、 Q_0 は探針と試料間の相互作用がないときの値であり、 Q は相互作用があるときの値である。

試料は、マイカの上に原子レベルで平坦な金(111)薄膜を設け、この上に $\text{COOH}(\text{CH}_2)_{10}\text{-SH}$ の自己組織化膜を形成し、水中に浸したものである。カーボンナノチューブ探針は、バネ定数 2.2N/m のシリコンカンチレバーに取り付けたものが用いられた。共振周波数は 14.332kHz で水中の Q 値は 6.8 である。図 20(a)は探針の振幅を一定に保つために印加した電圧を探針と試料間の距離に対してプロットしたものである。探針が試料に近づくと、水分子の直径程度の間隔 2.2\AA の振動を始め、その振幅が徐々に大きくなっている。これは図 20(b)に示すように、親水性表面近傍では水分子が結晶層を形成していることを示している。探針がその層に突き当たったときが図 20(a)の山に、層が破壊されたときが谷に対応している。

4. 5 ナノエレクトロ機械システムへの展開

静電気力で駆動するナノチューブピンセットを製作した。このピンセットはどのように動くのか、理論と実験を比べてみよう。

ピンセット動作の原理

静電引力方式のピンセット動作について見てみよう。距離 $2g$ 離れた半径 R の二つのナノチューブからなるピンセットは、静電気学的には鏡像効果のため、図 21 に示すように導電性平板上に距離 g だけ隔てて置かれた半径 R の円柱と等価である。このとき円柱の単位長さ当たりの容量は、

$$C(g) = \frac{\pi\epsilon_0}{\log \left[1 + \frac{g}{R} + \sqrt{\left(\frac{g}{R} + 1 \right)^2 - 1} \right]} \quad (7)$$

で与えられる。これに電圧 V を印加すると、単位長さ当たり

$$\frac{E_{\text{elec}}}{L} = \frac{CV^2}{2} \quad (8)$$

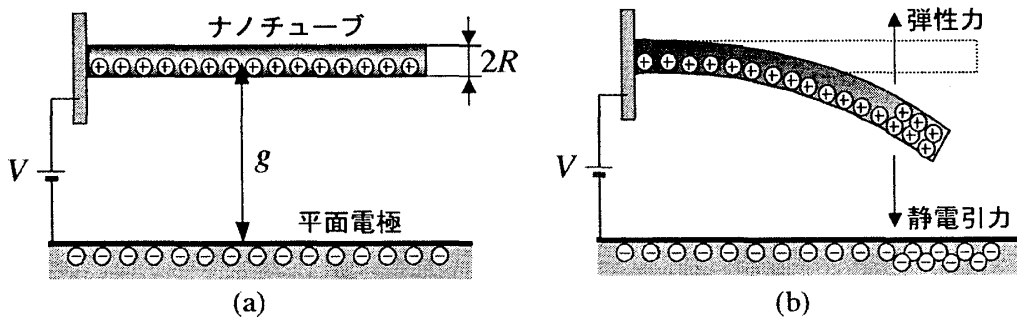


図 21 距離 $2g$ 離れて平行に並んだ半径 R の 2 本のナノチューブの静電引力による変形を模したモデル (a)。印加電圧が大きくなりナノチューブが変形した状態。静電気力と弾性力が均衡している (b)。

の静電エネルギーが蓄えられるから、単位長さ当たりの静電気力は(7)、(8)式を使って

$$F_{elec} = \frac{d(E_{elec}/L)}{dg} = \frac{\pi\epsilon_0 V^2}{\sqrt{g(g+2R)} \log^2 \left[\frac{g+R+\sqrt{g(g+2R)}}{R} \right]} \quad (9)$$

となる。ここで ϵ_0 は真空の誘電率であり、 L は円柱の長さである。一方、曲げモーメントは

$$F_{bend} = YI \frac{d^4 g}{dx^4} \quad (10)$$

で与えられる。円柱の各微小領域について(9)式と(10)式のバランスを計算することにより、円柱の撓み量が求まる。電圧が高くなると静電気力は大きくなり曲げが大きくなる。また、曲げが大きくなると静電気力は益々大きくなる。これによって、後で示すように、ある程度の曲げ量になると突然閉じてしまう。これをプルインという。このようにして静電気力によりピンセットが動作する。

ピンセットの製作

ナノピンセットの製作には、基材として光てこ方式のシリコンカンチレバーが採用された。チップ先端まで2本の金属配線を形成しそれぞれにナノチューブを取り付け、これらに直流電圧を印加しピンセット動作が行われる³⁸⁾。シリコンチップ先端の電極の一方に、探針を作る要領でカートリッジ内の一本のナノチューブが固定され、次いでもう一方の電極上にもナノチューブが取り付けられる。その後、第3のステージを使って2本のナノチューブの平行度の調整が行われ、非晶質カーボン膜によって固定される。最後に、ピンセットの腕となるナノチューブ部分が絶縁被膜として機能する非晶質カーボン薄膜(数 nm)で被覆される。これは、このようにして作られる非晶質カーボン薄膜の絶縁性を利用したものである。ピンセット動作は二つのナノチューブへの印加電圧による静電引力を利用するが、

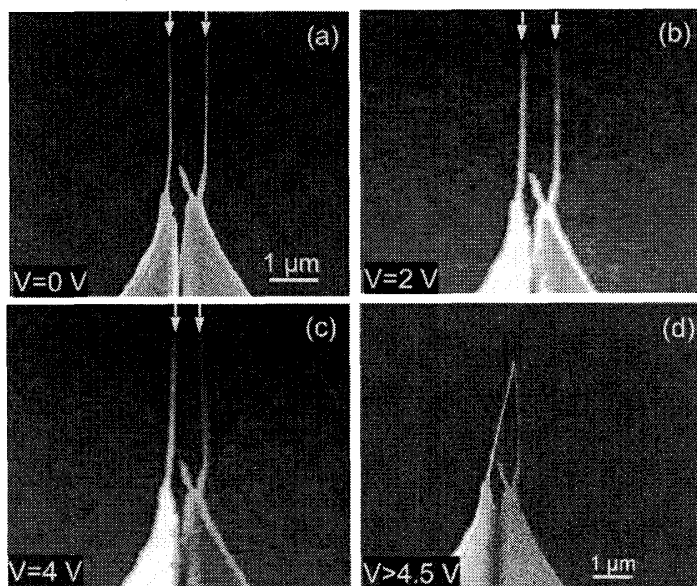


図 22 ナノチューブピンセットの概観図(a)と種々の異なる印加電圧下でのナノチューブピンセットの電子顕微鏡写真: (a) 0 V、(b) 2 V、(c) 4 V、(d) > 4.5 V。

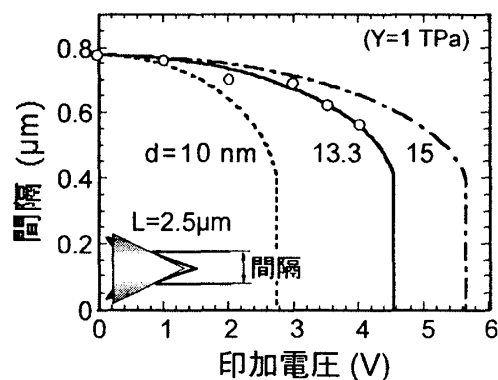


図 23 ピンセットの先端間隔と印加電圧との関係。実験結果(○印)と計算値との比較。ナノチューブの長さを 2.5 μm、ヤング率を 1 TPa とし、10 nm、13.3 nm、15 nm の直径について計算した。

この被覆によって、導電性のものを掴んだとき、あるいは全閉したときナノチューブに流れる過電流によるピンセットの破損を防止している。図 22(a)は開発したナノチューブピンセットの一例である³⁸⁾。二つのナノチューブは互いに平行になるように取り付けられ、この場合長さは2.5 μm 、先端間隔は780nmである。

ピンセットの特性

図 22(b)-(d)に示すように2本のナノチューブに印加する電圧を増大するとピンセットは閉じて行き、4.5V以上の電圧で全閉する。また、電圧を取り除くと開き元に戻る。図 23 はピンセット先端の間隔を印加電圧に対してプロットしたものであり、実験結果 (○印) とナノチューブを理想的な円柱とし、両ナノチューブ間の静電引力 ((9) 式) と曲げモーメント ((10) 式) の間のバランスを基に計算した結果 (線) を示している¹²⁾。ヤング率を1TPaとし直径を13.3nmとしたとき実験結果を説明できた。4.5Vの電圧を印加すると、静電引力の方が強くなりピンセットはプルインし完全に閉じることが分かる。

ピンセットの握力も同様の計算により求めることができる。図 24 は、直径15nm、長さ1 μm 、間隔300nmのナノチューブピンセットで直径20nm、50nm、100nm、200nmの微粒子を掴んだときの握力を印加電圧に対してプロットしたものである。全閉するプルイン電圧は10.6Vである。20nmの粒子を掴む場合13.5Vの電圧印加で10nNの握力が見込まれる³⁹⁾。掴んだ後さらに電圧が掛かると粒子の根本側がプルインし16nNの握力になる。掴む粒子のサイズが大きくなると握力は小さくなるが、何れも5nNの力は容易に得られる。レーザピンセットの握力が200pN程度であることを考えると大きな握力が得られる。ナノチューブピンセットの場合、用途によって広い範囲のサイズおよび握力の設計が可能である。

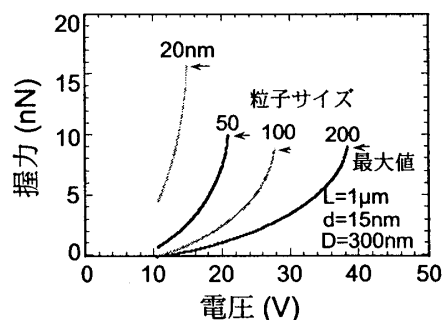


図 24 ナノチューブピンセットの握力の印加電圧依存性。ナノチューブのヤング率を1TPa、長さ1 μm 、直径15nm、開いているときのピンセット間隔300nmとし、掴む粒子のサイズをパラメータとして計算した。

SPMの中で動作するこの種のピンセットは、生体分子を掴んで搬送したり、人為的に切断、接触、接合など多様な操作を可能とし、ナノバイオロジーの進展に大いに寄与するものと期待できる。

4.6 ナノチューブからの電界電子放出について

1本のナノチューブからの電子放出について、理想的な系を見てみよう。それを実現するためにはどのような条件が必要なのか？電子放出点はどこなのか？平面型ディスプレイはできるのだろうか？などの疑問に迫ってみよう。

一般的に平行平板で構成されたダイオード構造の電界放出特性は次式のFowler-Nordheimの関係式で説明される⁴⁰⁾。

$$J = AF^2/\alpha^2 \exp(-B\phi^{3/2}/\alpha F) \quad (11)$$

ただし、 F は電界、 ϕ はエミッターの仕事関数、 α は鏡像効果の補正項、 $B=6.83 \times 10^7$ ($\text{eV}^{-3/2} \text{Vcm}^{-1}$)である。単一のナノチューブや、これを1次元に配列した理想的な線状放出源に対しては、先端付近の電界はエミッターとコレクターの距離に依存せず、 $F=V/\beta r$ のように、先端の半径 r でほぼ決定される。ただし、 V と β はそれぞれ印加電圧と3~5の値をとる形状因子である。ナノチューブのような針状構造では先端付近へ電界が局所的に集中しているため先端近傍の電界分布は平衡平板の場合とは異なる。この場合、先端周辺の電界は先端からの距離に反比例して減少する。

$$F = Vr/\beta(r+x)^2 \quad (12)$$

したがって、(11) 式の均一電界に対する関係式では表せず

$$J \propto F^2 \exp \left\{ -\frac{2\sqrt{2m}}{\hbar} r \left[\frac{eV}{\sqrt{eV\beta - \beta^2\phi}} \left(\frac{\pi}{2} - \sin^{-1} \sqrt{\frac{eV - \beta\phi}{eV}} \right) - \sqrt{\phi} \right] \right\} \quad (13)$$

で与えられる。これを Fowler-Nordheim プロットすると厳格には直線に載らない。しかし、実用的な電界領域は実用的な精度で直線に近似することができる。このとき B 値を $B=8 \times 10^7$ ($\text{eV}^{3/2} \text{Vcm}^{-1}$) と置くことにより(11)式が使える⁴¹⁾。また、1本のナノチューブでも基板上に取り付けられると、そのアスペクト比が 500 程度では先端の電界が基板の影響を受け、電極間距離に依存することを実験的に確認した⁴²⁾。

図 25 は、有限要素法により平面上に一本だけ取り付けたナノチューブの先端の電界を計算した結果である⁴³⁾。(a)、(b)はそれぞれナノチューブの直径と長さ依存性であり、(c)はエミッター-コレクタ距離依存性である。いずれの場合もナノチューブへの印加電圧は300Vに設定した。図 25(a)に示すようにナノチューブの先端半径を 2 から 20nm まで変化させた時、その先端電界は平面基板上にもかかわらず $1/r$ に比例する。ただし、その傾きから求めた形状因子 β は 115 と非常に大きな値となり、基板による電界の緩和効果が大きいことがわかる。図 25(b)に示すようにナノチューブの長さにはほぼ比例して先端電界は大きくなる。このことから基板上においてナノチューブが垂直に配向することで放出特性の改善が期待できる。また、図 25(c)に示すように、ナノチューブ先端の電界は、距離にほぼ比例している。これは平面基板上のナノチューブでは、先端の電界がその半径だけでなく、電極間距離にも強く依存することを示している。ただし、印加電圧と距離から決まる平均電界と比べて先端付近の電界は約 120 倍大きい。

また、ナノチューブを配列した場合、ナノチューブが密に存在すると各々のナノチューブによる電界の遮蔽効果によりナノチューブ先端部の電界が大きく緩和する。そのため、孤立した1本のナノチューブを1つのサイトとしてナノチューブの長さの2倍以上離して配列するか、束状のナノチューブを1つのサイトとして配列し、束のエッジ効果を利用する方法等を採用する必要がある。

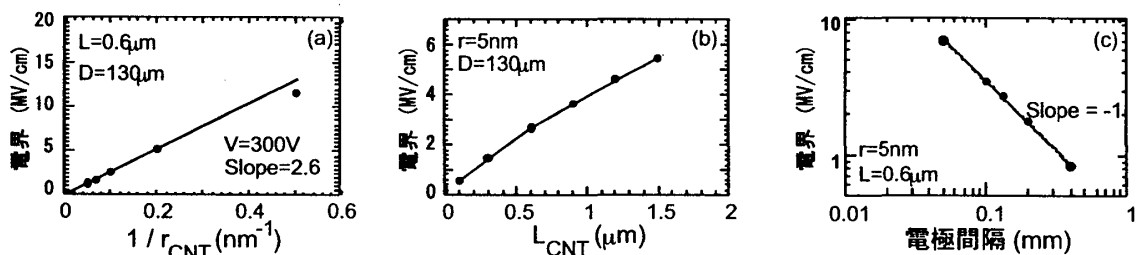


図 25 平面の上に突き出たナノチューブ先端の有限要素法で求めた電界強度。(a)、(b)はナノチューブの半径および長さ依存性、(c)は電極間ギャップ依存性。

5. あとがき

日本人の手によって発見されたカーボンナノチューブの魅力が本講義で皆さんに少しでも伝われば、その役目を果たせたことになる。しかし、現在のナノチューブ研究は極めて幅が広くまたその進展の速度は極めて早い。こういった時こそ若い皆さんの参画が必要なのです。皆さんのフレッシュな力によって、より一層カーボンナノチューブの魅力が引き出され科学技術の進歩に貢献できることを願って稿を閉じる。

参考文献

- 1) G. Overney, W. Zhong, and D. Tomanek: *Z. Phys. D* **27**, 93 (1993).
- 2) S. Akita, H. Nishijima and Y. Nakayama: *Proc. 1st Int. Symp. on Atomic Scale Processing and Novel Properties in Nanoscopic Materials*, Osaka, 1998, p.41.
- 3) S. Akita, H. Nishijima, T. Kishida and Y. Nakayama: *Jpn. J. Appl. phys.* **39**, 3724 (2000).
- 4) J. W. Mintmire, D. H. Robertson, and C. T. White: *J. Phys. Chem. Solids*, **54**, 1835 (1993).
- 5) S. Iijima: *Nature*, **354**, 56 (1991).
- 6) S. Akita, S. Kamo, and Y. Nakayama: *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, L487-L489 (2002).
- 7) K. Anazawa, K. Shimotani, C. Manabe, H. Watanabe and M. Shimizu, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 739-741 (2002).
- 8) T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colber, and t. R. E. Smalley: *Chem. Phys. Lett.*, **243**, 49 (1995).
- 9) A. A. Ppuretzky, H. Schittenhelm, X. Fan, M. J. Lance, L. F. Allard Jr., and D. B. Geohegan, *Phys. Rev. B* **65**, 245425-1-245425-9 (2002).
- 10) A. Oberlin, M. Endo, and T. Koyama: *I. Crystal Growth*, **32**, 335-349 (1976).
- 11) H. M. Cheng, F. Li, G. Su, H. Y. Pan, L. L. He, X. Sun and M. S. Dresselhaous: *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3282 (1998).
- 12) R. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegel, and P. N. Provencio, *Science* **282**, 1105 (1998).
- 13) A. M. Cassell, J. A. Raymakers, J. Kong, and H. Dai: *J. Phys. Chem. B* **103**, 6484 (1999).
- 14) Y. Nakayama, S. Akita, L. Pan, S. Yokonuma, C. Chen, "Carbon nanotube devices," *Proc. Japan-Korea Joint Symp. on Imaging Materials and Technologies*, pp.1-6, Osaka, Japan, Dec. 1999.
- 15) O. A. Louchev, Y. Sato, and H. Kanda, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2752-2754 (2002).
- 16) S. Matsumoto, L. Pan, H. Tokumoto, Y. Nakayama, *Physica B* **323**, 275-276 (2002).
- 17) Cassell, N. Franklin, T. Tomblor, E. Chan, J. Han, and H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 7975 (1999).
- 18) A. Ural, Y. Li, and H. Dai, *Appl. Phys. Lett.* **81** 3464-3466 (2002).
- 19) S. J. Wind, R. Martel, and Ph. Avouris, *J. Vac. Sci. Technol. B* **20**, 2745-2748 (2002).
- 20) O. A. Louchev, Y. Sato, and H. Kanda, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2752-2754 (2002).
- 21) Z. p. Huang, D. L. Carnahan, J. Rybczynski, M. Giersig, M. Sennett, D. Z. Wang, J. G. Wen, K. Kempa, and Z. F. Ren, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 460-462 (2003).
- 22) M. Zhang, Y. Nakayama, and L. Pan: *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L1242- L1244 (2000).
- 23) L. Pan, M. Zhang and Y. Nakayama, *J. Appl. Phys.* **91**, 10058-10061 (2002).
- 24) Y. Nakayama and M. Zhang, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, L492- L494 (2001).
- 25) Z.K. Tang, H.D. Sun, J. Wang: *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2287 (1998).
- 26) L.-C. Qin, X. Zhao, K. Hirahara, Y. Miyamoto, Y. Ando, S. Iijima, *Nature* **408**, 50 (2000).
- 27) H. Takikawa, Y. Tao, Y. Hibi, R. Miyano, T. Sakakibara, Y. Ando, S. Ito, K. Nawamaki, *T. IEE Japan* **121-A**, 495 (2001).
- 28) A. Koshio, M. Yudasaka, S. Iijima: *Chem. Phys. Lett.* **356**, 595 (2002).
- 29) H. Nishijima, S. Kamo, S. Akita, Y. Nakayama, K. I. Hohmura, S. H. Yoshimura, and K. Takeyasu, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 4061 (1999).
- 30) K. Yamamoto, S. Akita, and Y. Nakayama, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31**, L34 (1998).
- 31) S. Akita, Y. Nakayama, S. Mizooka, Y. Takano, T. Okawa, Y. Miyatake, S. Yamanaka, M. Tsuji, and T. Nosaka, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1691 (2001).
- 32) Y. Nakayama, H. Nishijima, S. Akita, K. I. Hohmura, S. H. Yoshimura, and K. Takeyasu: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **18**, 661 (2000).
- 33) Y. Hirai, S. Nishimaki, H. Mori, Y. Kimoto, and Y. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* in press.
- 34) Y. Nakayama and S. Akita, *Mat. Res. Soc. Proc.*, in press.

- 35) H. Negishi, M. Ohashi, S. Akita, Y. Nakayama, Jpn. J. Appl. Phys. in press.
- 36) S. Akita and Y. Nakayama, Jpn. J. Appl. Phys. in press.
- 37) S. P. Jarvis, T. Uchihashi, T. Ishida, H. Tokumoto, and Y. Nakayama: J. Phys. Chem. B, **104**, 6091 (2000).
- 38) S. Akita, Y. Nakayama, S. Mizooka, Y. Takano, T. Okawa, Y. Miyatake, S. Yamanaka, M. Tsuji, and T. Nosaka: Appl. Phys. Lett. **79**, 1691 (2001).
- 39) Y. Nakayama, S. Akita, T. Okawa, S. Yamanaka, and T. Nosaka: Mat. Res. Soc. Proc. **706**, 353 (2002).
- 40) R. H. Fowler, and L. W. Nordheim, Proc. R. Soc. London, Ser. A **119**, 173 (1928).
- 41) Y. Nakayama and S. Akita, Synthetic Met. **117**, 207 (2001).
- 42) 秋田成司, 松本昌司, 村上明繁, 中山喜萬, 材料学会誌 **50**, 364 (2000).
- 43) 陳伝東, 秋田成司, 中山喜萬, 日本画像学会第 86 回研究討論会講演予稿集, 76 (2000).